



# 白亜紀-第三紀境界およびペルム紀-三疊紀境界堆積岩中の有機化合物と地球環境変動

著者	三田 肇
発行年	2000
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/370">http://hdl.handle.net/2241/370</a>

---

# 白亜紀 - 第三紀境界およびペルム紀 - 三疊紀境界 堆積岩中の有機化合物と地球環境変動

---

( 研究課題番号 10640472 )

平成 10 年度～平成 11 年度科学研究費補助金 ( 基盤研究(C)(2) ) 研究成果報告書

平成 1 2 年 3 月

研究代表者 三 田 肇

( 筑波大学化学系助手 )

## はしがき

これまでに地球上では、何度かの生物界大量絶滅事変が起きている。特に、2億5千万年前のペルム紀 - 三畳紀( P / T )境界と6500万年前の白亜紀 - 第三紀境界( K / T )境界における生物界大量絶滅は、絶滅の規模が大きいことで知られており、広くその大量絶滅の原因やその時代に起きた環境変動について興味をもたれている。そして、それぞれの大量絶滅を記録した堆積岩が日本国内に存在し、それらは大量絶滅の原因やその時代に起きた環境変動について研究する上で良い研究対象になっている。

ところで、堆積岩中に含まれている有機化合物は、もともと生物体を構成していた有機化合物に由来しており、生物体の死後、その死滅時の環境や堆積後の環境に応じて変化したものである。このため、堆積岩中の有機化合物を分析し解析することにより、生体が死んだときの環境や堆積後の環境に関する情報を読み取ることができる。堆積岩中の鉱物組成や無機元素の組成や同位対比などに関する研究は多いが、生物界大量絶滅のような生物に関する事柄については、有機化合物の解析が有用である。

そこで本研究では、K / T境界とP / T境界堆積岩中に含まれている種々の有機化合物を抽出し分離・同定・定量し、異なる時代や異なる環境の堆積岩中の同種の有機化合物を解析した結果やこれまでに報告されている知見と比較することなどにより、2つの生物界大量絶滅事変の原因やその時代の環境変動について考察した。

K / T境界堆積岩試料は、北海道十勝郡浦幌町川流布から採取された厚さ約14cmの黒色境界粘土岩層とその上下それぞれ約5mの地層の23試料である。P / T境界堆積岩試料は、徳島県那賀郡木沢村天神丸において約5m離れた2地点でそれぞれ約3mの地層から採取された14試料である。さらに、比較検討するために異なる時代の堆積岩試料として、山形県最上郡鮭川村大芦沢から採取された新第三系新庄堆積岩と東京都大田区沖の東京湾表層堆積物についても、合わせて解析を行った。分析対象とした有機化合物は、K / T境界堆積岩試料については、脂肪族炭化水素( n-アルカン、プリスタン、ファイタン、ホパン、ステラン、シクロヘキサンとシクロペンタン類)、芳香族炭化水素、アミノ酸、脂肪酸、ジカルボン酸、マレイミド類とカルバゾール類である。一方、P / T境界堆積岩試料については、脂肪族炭化水素( n-アルカン、イソプレノイドアルカン)と芳香族炭化水素である。P / T境界堆積岩での分析対象化合物が少ないのは、約2億5千万年の間に、官能基をもつ有機化合物は続成作用により消失し、炭化水素しか明瞭に残されていないためである。

川流布K / T境界堆積岩中に含まれる有機化合物を検出したところ、脂肪族炭化水素( n-アルカン、プリスタン、ファイタン、ホパン、ステラン、シクロヘキサンとシクロペンタン類)、芳香族炭化水素、アミノ酸、脂肪酸、ジカルボン酸、マレイミド類とカルバゾール類を同定し定量することができた。いずれの化合物も、異性体や炭素数などの異なる一連の多くの類似化合物を検出した。そして、検出した濃度は、数pmol/l から数十nmol/g程度であった。

深度分布について調べてみると、2つに分類することができた。第一は、白亜紀層・第三紀層に比べ境界粘土層で著しく減少している深度分布である。これらはいずれも、白亜紀層と第三紀層内ではほとんど変化がなく、白亜紀層に比べ第三紀層が2 / 3程度に少なく、境界粘土層内部では前半の2 / 3は少ない値がほぼ一定で、その後第三紀層の値へ徐々に増加する。このパターンにあてはまるものは、n-アルカン、脂肪酸、ステラン、ホパンなどがある、ピレン・フルオランセンのアルキル置換体と母核の比は、境界粘土層内部で増加するという、この反転したこのパターンのタイプの属する。

これらには、生体中での存在化学形態（化学構造）があまり変化していないものが多い。白亜紀と第三紀では、生物活動やバイオマスなどは同じではないために、両者で差は生じているが、それぞれの期間内では比較的安定していた。これらは、白亜紀末の大量絶滅事変により、生物活動やバイオマスの減少、荒廃により堆積量が減少した。そして、境界粘土層の2 / 3 程度時間が経過したところから徐々に回復し、第三紀の生態系に戻ったと考えることができる。

第二のパターンは、白亜紀層、境界粘土層と第三紀層を通じて、ほとんど深度分布に変化がみられないものである。このパターンには、n-アルカンのCPI値、芳香族炭化水素濃度、芳香族炭化水素の位置異性対比など熱続成指標とされているものも多く含まれ、K / T境界堆積岩試料全体を通じて、続成作用に著しい変化はなかったことを示している。このことは、第一のパターンで観察された変化が、境界粘土層において堆積後の熱的環境が白亜紀層や第三紀層と異なっていたために起こった事象ではないことを示している。

ここで検出された有機化合物のほとんどは海棲プランクトンなどに起源を持つことが、n-アルカン、ステランや脂肪酸の研究から明らかになった。しかし、陸上高等植物由来の有機化合物についていると、海棲生物起源の有機物（長鎖と短鎖のn-アルカンと脂肪酸の比、炭素数の異なるステランの比）以上に境界粘土層（特に下部2 / 3）で減少していることもわかった。

アミノ酸とジカルボン酸の研究から、地球外起源の有機化合物の痕跡がこのK / T境界堆積岩に残されていないか検証したが、その痕跡は見出せなかった。また、川流布K / T境界の研究ではこれらが検出されず、対照として取り上げた東京湾表層堆積物に - アミノイソ酪酸とラセミ体のイソバリンを見出したことは、両アミノ酸の存在のみでは、地球外有機物の証拠にはならないことを示した。

P/T境界層堆積岩中から、脂肪族および多環芳香族炭化水素を検出した。脂肪族炭化水素は、黒色頁岩層中央部には余り存在していなかった。プリスタンとファイトンの存在比を調べると、ペルム紀から三畳紀にかけてそれらの比は1より小さかった。しかし、黒色頁岩層では逆に1より大きな値を示した。また、多環芳香族炭化水素は、二、三環式のものは黒色頁岩層では存在量が小さかったが、四環式から六環式までのものは、黒色頁岩層中央部に多く検出された。

ペルム紀末から三畳紀初めにかけて遠洋海洋底環境は、約1,000万年の間溶存酸素量の少ない還元的環境であったと報告されている。しかし、本研究でイソプレノイド炭化水素組成の深度変化を調べた結果、P/T境界部を含むと考えられている黒色頁岩が堆積した約100万年間は、逆に酸化的环境であったことが示された。

また、炭化水素存在量および多環芳香族炭化水素異性体組成を調べた結果、黒色頁岩層中央部には熱的により安定な構造をもつ化合物が存在していることがわかった。このことは、黒色頁岩層中央部が上下層に比べより熱の影響を大きく受けたことを示唆した。この熱の影響は、大規模森林火災が起きたと考えられているK / T境界堆積岩よりも顕著であった。

多くの有機化合物について、異なる時代の堆積岩の特徴などを比較しながら生物大量絶滅を記録したK / T境界、P / T境界堆積岩を解析することで、それぞれの時代の生物界の様子や環境変動などについて、多くの有用な情報を読みとることができた。

## 研究組織

研究代表者 三田 肇 (筑波大学化学系助手)

研究協力者 下山 晃 (筑波大学化学系教授)

松井直子	(筑波大学大学院修士課程理工学研究科院生)
福永伸枝	(筑波大学大学院修士課程理工学研究科院生)
野口恵子	(筑波大学第一学群自然科学類学生)
藪田ひかる	(筑波大学大学院博士課程化学研究科院生)
小園正樹	(筑波大学大学院修士課程理工学研究科院生)
仁平雅子	(筑波大学大学院博士課程化学研究科院生)

## 研究経費

平成 10 年度	2 , 1 0 0 千円
平成 11 年度	1 , 1 0 0 千円
計	3 , 2 0 0 千円

## 研究発表

### ( 1 ) 学会誌など

本補助金による研究開始前に行った関連した研究成果も含む

下山 晃、三田 肇

宇宙化学における炭素質隕石の有機化合物.

*地球科学*, **48**, 433-446, 1994

Mita, H., Shimoyama, A. and Kajiwar, Y.

Search for extraterrestrial amino acids in sediments at the Cretaceous/Tertiary boundary in Kwaruppu, Hokkaido Japan.

*Geochemical Journal*, **30**, 89-98, 1996

Mita, H., Shigemastu, R., and Shimoyama, A.

Characterization of water-extractable dicarboxylic acids in Neogene sediments of the Shinjo basin, Japan.

*Geochemical Journal*, **30**, 251-260, 1996

Mita, Hajime and Shimoyama, Akira

$\alpha$ -Aminoisobutyric acid and isovaline in Tokyo Bay sediments.

*Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 47-50, 1998

Mita, H. and Shimoyama, A.

Characterization of dicarboxylic acids in the Cretaceous/Tertiary boundary sediments at Kwaruppu, Hokkaido, Japan, and comparisons with those of carbonaceous chondrites.

*Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 3695-3702, 1998

Mita, H. and Shimoyama, A.

Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the K/T boundary sediments at Kwaruppu, Hokkaido, Japan.

*Geochemical Journal*, **33**, 305-315, 1999

Mita, H. and Shimoyama, A.

Characterization of *n*-alkanes, pristane and phytane in the Cretaceous/Tertiary boundary sediments at Kwaruppu, Hokkaido, Japan.

*Geochemical Journal*, **33**, 285-294, 1999

### ( 2 ) 口頭発表

本補助金による研究開始前に行った関連した研究成果も含む

三田肇、下山晃

白亜紀-第三紀境界粘土層における地球外有機物の検索

生命の起原および進化学会 第 19 回学術講演会 1994 年 3 月

沖縄県中頭郡 琉球大学

三田肇、下山晃  
K/T境界層のアミノ酸分析  
有機地球化学研究会 第12回シンポジウム 1994年7月  
東京都八王子市 東京都立大学

三田肇、松井直子、下山晃  
K/T境界層における炭化水素分析  
有機地球化学研究会 第12回シンポジウム 1994年7月  
東京都八王子市 東京都立大学

三田肇、福永伸枝、下山晃  
K/T境界層におけるジカルボン酸分析  
有機地球化学研究会 第12回シンポジウム 1994年7月  
東京都八王子市 東京都立大学

三田肇、下山晃  
白亜紀-第三紀境界層における地球外起源のアミノ酸の検索  
日本地球化学会 1994年度年会 1994年10月  
愛知県名古屋市 名古屋大学  
三田肇、松井直子、下山晃  
ペルム紀/三畳紀境界層に検出された脂肪族および多環芳香族炭化水素について  
日本地球化学会 1994年度年会 1994年10月  
愛知県名古屋市 名古屋大学

三田肇、福永伸枝、下山晃  
白亜紀/第三紀境界層におけるジカルボン酸の組成と光学異性体  
日本地球化学会 1994年度年会 1994年10月  
愛知県名古屋市 名古屋大学

三田肇、福永伸枝、下山晃  
白亜紀-第三紀境界における大量絶滅と地球外有機物について  
生命の起原および進化学会 第20回学術講演会 1995年3月  
愛媛県松山市 愛媛県民文化会館

三田肇、下山晃  
白亜紀/第三紀境界における地球外起源のアミノ酸の存在に関する考察  
日本化学会 第69回春季年会 1995年3月  
京都府京都市 立命館大学

三田肇、福永伸枝、下山晃  
白亜紀/第三紀境界層における不飽和ジカルボン酸の組成とその特徴  
日本化学会 第69回春季年会 1995年3月  
京都府京都市 立命館大学

松井直子、三田肇、下山晃  
ペルム紀/三畳紀境界層に見られるプリスタンとファイタンの比と海洋環境  
日本化学会 第69回春季年会 1995年3月

京都府京都市 立命館大学

三田肇、松井直子、下山晃

P/T境界層にみられる脂肪族および芳香族炭化水素

有機地球化学研究会 第13回シンポジウム 1995年7月

長野県松本市 信州大学

三田肇、福永伸枝、下山晃

K/T境界層にみられるアミノ酸およびジカルボン酸

有機地球化学研究会 第13回シンポジウム 1995年7月

長野県松本市 信州大学

小笠原亮、三田肇、下山晃

東京湾堆積物中におけるジペプチドの検出

有機地球化学研究会 第13回シンポジウム 1995年7月

長野県松本市 信州大学

三田肇、下山晃

K/T境界層における地球外起源アミノ酸の存在について

日本地球化学会 1995年度年会 1995年11月

静岡県清水市 東海大学

三田 肇、下山 晃

地球外起原物質の指標とされているイソバリン、 $\alpha$ -アミノイソ酪酸の堆積物中での検出について

生命の起原および進化学会 第21回学術講演会 1996年3月

大阪府堺市 大阪府立大学

三田 肇、下山 晃

白亜紀 - 第三紀境界層のアミノ酸分析

地球惑星科学関連学会 1996年合同大会 1996年3月

大阪府大阪市 大阪大学

三田肇、下山晃

白亜紀 - 第三紀境界の脂肪族炭化水素分析

日本化学会 第70回春季年会 1996年3月

東京都渋谷区 青山学院大学

Mita, Hajime and Shimoyama, Akira

Amino acid analysis of the Cretaceous/Tertiary boundary sediments at Kwaruppu, Hokkaido, Japan

The International Society for the Study of the Origin of Life ISSOL '96

1996年7月 France, Orleans

三田 肇、下山 晃

K/T境界の脂肪族炭化水素

有機地球化学研究会 第14回シンポジウム 1996年7月



東京都世田谷区 帝国石油（株）

三田 肇、下山 晃  
白亜紀-第三紀境界層の炭化水素の特徴について  
日本地球化学会 1996 年度年会 1996 年 8 月  
北海道札幌市 北海道大学

三田 肇、下山 晃  
白亜紀 - 第三紀境界堆積岩中の炭化水素の解析  
生命の起原および進化学会 第 22 回学術講演会 1997 年 3 月  
新潟県長岡市 長岡プラザホテル

三田 肇、下山 晃  
白亜紀 - 第三紀境界堆積岩中の炭化水素の解析  
地球惑星科学関連学会 1997 年合同大会 1997 年 3 月  
愛知県名古屋市 名古屋大学

善養寺一也、三田 肇、下山 晃  
新庄盆地新第三系堆積物中に含まれる金属ポルフィリン類の検出  
日本化学会 第 72 回春季年会 1997 年 3 月  
東京都豊島区 立教大学

薮田ひかる、三田 肇、下山 晃  
新庄新第三紀系堆積岩中に存在するシクロアルカンの検出と考察  
日本化学会 第 72 回春季年会 1997 年 3 月  
東京都豊島区 立教大学

三田 肇、下山 晃  
白亜紀 - 第三紀境界における炭化水素の起原および熱的影響について  
有機地球科学研究会 第 15 回シンポジウム II 1997 年 7 月  
島根県松江市 くにびきメッセ

小園正樹、三田 肇、下山 晃  
新庄堆積岩中のマレイミドの分布とその考察  
有機地球科学研究会 第 15 回シンポジウム II 1997 年 7 月  
島根県松江市 くにびきメッセ

薮田ひかる、三田 肇、下山 晃  
新庄堆積岩中のシクロアルカンの分布とその考察  
有機地球科学研究会 第 15 回シンポジウム II 1997 年 7 月  
島根県松江市 くにびきメッセ

三田 肇、下山 晃  
K / T 境界と P / T 境界の炭化水素  
日本地球化学会 1997 年度年会 1997 年 9 月  
東京都八王子市 東京都立大学

小園 正樹、三田 肇、下山 晃  
新庄堆積岩中のマレイミドの分布と加熱実験による考察  
日本地球化学会 1997年度年会 1997年9月  
東京都八王子市 東京都立大学

藪田ひかる、三田 肇、下山 晃  
新庄堆積岩中の環状および鎖状炭化水素の分布  
日本地球化学会 1997年度年会 1997年9月  
東京都八王子市 東京都立大学

Mita, H., Shimoyama, A.  
Organic compounds in the condensed water from the MIR space station.  
International Conference on "The Role of Radiation in the Origin and Evolution  
of Life" 生命の起原および進化学会 第23回学術講演会 1998年3月  
大阪府泉大津市 ホテルサンルート関空

河野悦郎、三田 肇、下山 晃  
東京湾堆積物中の還元単糖類の分布とその起源  
日本化学会 第74春季年会 1998年3月  
京都府京田辺市 同志社大学

三田 肇、下山 晃  
宇宙ステーション「ミール」船内凝集水の有機物分析  
日本化学会 第74春季年会 1998年3月  
京都府京田辺市 同志社大学

三木誠道、三田 肇、下山 晃  
新庄新第三系堆積岩中の脂肪族アルコール類の検出と特徴  
日本化学会 第74春季年会 1998年3月  
京都府京田辺市 同志社大学

小園正樹、三田 肇、下山 晃  
堆積岩中のマレイミドの検出とその起源  
日本化学会 第74春季年会 1998年3月  
京都府京田辺市 同志社大学

藪田ひかる、三田 肇、下山 晃  
新庄新第三系堆積岩中のシクロアルカンの分布と起源  
日本化学会 第74春季年会 1998年3月  
京都府京田辺市 同志社大学

三田 肇  
有機分析による白亜紀-第三紀境界の生物界大量絶滅の解析  
若い世代の特別講演(証)  
日本化学会 第75秋季年会 1998年9月  
愛媛県松山市 愛媛大学

三田 肇、下山 晃  
白亜紀－第三紀境界層での地球外起源有機物の探索  
日本地球化学会 1998 年度大会 1998 年 10 月  
福岡県福岡市 九州大学

小園正樹、三田 肇、下山 晃  
先カンブリア時代堆積岩中のマレイミド類の存在について  
日本地球化学会 1998 年度大会 1998 年 10 月  
福岡県福岡市 九州大学

渡邊武俊、三田 肇、下山 晃  
新庄新第三系堆積岩中に存在するフラン類の分布とその特徴  
日本地球化学会 1998 年度大会 1998 年 10 月  
福岡県福岡市 九州大学

藪田ひかる、三田 肇、下山 晃  
炭素質隕石中のシクロアルカンの検出と考察  
日本地球化学会 1998 年度大会 1998 年 10 月  
福岡県福岡市 九州大学

三田 肇、河野悦郎、下山 晃、石渡良志  
東京湾堆積物中の糖類の検出と分布の特徴  
有機地球化学研究会 第 16 回シンポジウム 1998 年 7 月  
千葉県千葉市 石油資源開発（株）

小園正樹、三田 肇、下山 晃  
川流布 K / T 境界層中のマレイミドの分布と特徴  
有機地球化学研究会 第 16 回シンポジウム 1998 年 7 月  
千葉県千葉市 石油資源開発（株）

渡邊武俊、三田 肇、下山 晃  
新庄第三系堆積岩中のフラン類の検出  
有機地球化学研究会 第 16 回シンポジウム 1998 年 7 月  
千葉県千葉市 石油資源開発（株）

藪田ひかる、三田 肇、下山 晃  
川流布 K / T 境界層中のシクロアルカンの分布と特徴  
有機地球化学研究会 第 16 回シンポジウム 1998 年 7 月  
千葉県千葉市 石油資源開発（株）

藪田ひかる、三田 肇、下山 晃  
炭素質隕石中の脂肪族炭化水素に関する考察  
生命の起原および進化学会 第 24 回学術講演会 1999 年 3 月  
群馬県桐生市 国際キノコ会館

小園正樹、三田 肇、下山 晃  
K/T 境界堆積岩中のマレイミドの存在とその考察

日本化学会 第 76 春季年会 1999 年 3 月  
神奈川県横浜市 神奈川大学

渡邊武俊、三田 肇、下山 晃  
新庄新第三系堆積岩中に分布するフラン類の特徴と加熱実験によるその検証日本化学  
会 第 76 春季年会 1999 年 3 月  
神奈川県横浜市 神奈川大学

藪田ひかる、三田 肇、下山 晃  
K/T 境界堆積岩におけるシクロアルカンの分布と起源日本化学会 第 76 春季年会  
1999 年 3 月  
神奈川県横浜市 神奈川大学

MITA, Hajime, YABUTA, Hikaru and SHIMOYAMA, Akira  
Organic compounds in the K/T boundary sediments at Kawaruppu, Japan and their  
comparison with those in the carbonaceous chondrites.  
The International Society for the Study of the Origin of Life ISSOL '99  
1999 年 7 月 United States of America, California

緒方いずみ、三田 肇、下山 晃  
新庄新第三系堆積岩中のプリスタンとファイタン及びその関連分岐炭化水素の検出  
と分布  
有機地球化学研究会 第 17 回シンポジウム 1999 年 7 月  
青森県弘前市 弘前大学

仁平雅子、三田 肇、下山 晃  
川流布 K / T 境界層におけるカルバゾール類の検出とその分布  
有機地球化学研究会 第 17 回シンポジウム 1999 年 7 月  
青森県弘前市 弘前大学

渡邊武俊、三田 肇、下山 晃  
新庄新第三系堆積岩中のフラン類の分布特徴と起源に関する考察  
有機地球化学研究会 第 17 回シンポジウム 1999 年 7 月  
青森県弘前市 弘前大学

緒方いずみ、三田 肇、下山 晃  
新庄新第三系堆積岩中のプリスタン、ファイタン及びその関連分岐炭化水素の分布と  
特徴  
日本地球化学会 1999 年度大会 1999 年 10 月  
茨城県つくば市 工業技術院

仁平雅子、三田 肇、下山 晃  
K / T 境界堆積岩におけるカルバゾール類の分布とその特徴  
日本地球化学会 1999 年度大会 1999 年 10 月  
茨城県つくば市 工業技術院

渡邊武俊、三田 肇、下山 晃

新庄新第三系堆積岩中のフラン類の分布特徴とその起源および形成過程についての  
考察

日本地球化学会 1999 年度大会 1999 年 10 月  
茨城県つくば市 工業技術院

三田 肇

白亜紀 - 第三紀境界の生物大量絶滅と地球外有機物

「生命の起源と進化における放射線の役割、及び生物への放射線の影響」に関する研  
究会 2000 年 3 月

大阪府泉大津市 ホテルサンルート関空

仁平雅子、三田 肇、下山 晃

川流布 K / T 境界層におけるカルバゾール類の検出とその分布

日本化学会 第 78 春季年会 2000 年 3 月

千葉県船橋市 日本大学

( 3 ) 出版物  
なし

## 目次

1 .	K / T境界堆積岩	
1 - 1 .	序論	13
1 - 2 .	n-アルカン	16
1 - 3 .	芳香族炭化水素	29
1 - 4 .	アミノ酸	43
1 - 5 .	ジカルボン酸	56
1 - 6 .	その他の有機化合物	71
1 - 7 .	まとめ	95
2 .	P / T境界堆積岩	
2 - 1 .	序論	101
2 - 2 .	脂肪族炭化水素	103
2 - 3 .	芳香族炭化水素	124
2 - 4 .	まとめ	143
3 .	K / T境界とP / T境界堆積岩の比較	146
4 .	謝辞	152
5 .	参考論文	153